

⑫ 公開特許公報(A) 平3-179446

⑤ Int. Cl.⁵
G 03 F 7/00識別記号
5 0 4庁内整理番号
7124-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)8月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑭ 発明の名称 湿し水不要平版印刷版材料の製造方法

⑯ 特 願 平1-319858

⑰ 出 願 平1(1989)12月8日

⑱ 発 明 者 鈴木 則 人 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 野 口 一 雄 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 後 藤 聖 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 富 安 寛 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ⑱ 発 明 者 笠 倉 暁 夫 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 坂口 信昭

明 細 書

1 発明の名称

湿し水不要平版印刷版材料の製造方法

2 特許請求の範囲

1. 支持体上に、感光層及びシリコンゴム層又は感光性シリコンゴム層、及び光透過性フィルム層を有する湿し水不要平版印刷版材料の製造方法において、前記シリコンゴム層上に光透過性フィルム層を形成し、次いで樹脂を溶解又は分散させた塗布液の微細な液滴を前記光透過性フィルム層上に付着後乾燥又は熱硬化して該光透過性フィルム層上に固体粒子が固着された不連続マト層を形成することを特徴とする湿し水不要平版印刷版材料の製造方法。

2. 前記塗布液の微細な液滴を静電的に噴霧して前記光透過性フィルム層上に付着させることを特徴とする請求項1記載の湿し水不要平版印刷版材料の製造方法。

3. 塗布液の溶媒が、水又は沸点130℃未満の有機溶剤であることを特徴とする請求項1又は2記

載の湿し水不要平版印刷版材料の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、湿し水不要平版印刷版材料の製造方法に関し、詳しくは耐刷性を維持した上で真空密着性を改良することができる湿し水不要平版印刷版材料の製造方法に関する。

(従来技術)

湿し水不要平版印刷版材料に画像を形成するためには、通常原画を通して活性光線による露光が行われるが、原画を忠実に再現するためには、該版材上面に原画を完全に密着させることが必要であった。このため、一般的にはゴムシートと圧着ガラスの間に、該版材と原画とを重ねて配置し、ゴムシートと圧着ガラスの間を真空にして密着させる真空密着法が用いられてきた。

しかし、真空密着性を十分にすることは困難であり、これらを改良するために種々の技術が提案されている。

特開昭62-247868号には、フィルム上にグラビ

アロールによって樹脂液を塗布することにより、グラビアロールの彫刻に応じた凹凸のパターンを設けたフィルムを作った後、このフィルムの平滑面（凹凸を有しない表面）がシリコンゴム層と接するようにラミネートすることによって、カバーフィルム上にマット層を設ける方法が開示されている。

また特開昭55-55343号には、最上層のシリコンゴム層上に凹凸の透明フィルムを被覆する技術が開示され、凹凸をつける方法として、実質的に平滑な保護フィルム上に無機粒子を含む溶液を塗布する方法も有効であると記載されている。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、従来方法は、いずれも塗布する樹脂の溶媒でカバーフィルムが膨潤して、シリコン層から剥離してしまったり、また膨潤しないまでも浸透した溶媒がシリコン層の硬化やシリコン層と感光層の間の接着性に悪影響を与え現像の時にシリコン層が剥がれ、耐刷性が劣るという問題がある。

あることである。

（作用）

本発明の湿し水不要平版印刷版材料の製造方法は、塗布液が微細霧状の液滴になって光透過性フィルム層上に付着するため、その付着するまでの間に液滴中の溶媒が蒸発しやすく溶剤による膨潤等の問題をなくすることができる。また光透過性フィルム層上に付着させるのに最低限必要な溶剂量（若干粘着が残る程度）に減らした後に付着させることができるので、シリコンゴム層と感光層との接着性やシリコンゴム層と光透過性フィルム層との接着性に悪影響がなく、従って耐刷性の低下を招くこともない。即ち本発明の製造方法によって得られた不連続マット層によれば、真空密着性を改良し耐刷性を向上でき、本発明の目的が達成される。

（発明の構成）

以下、本発明について詳説する。

（支持体）

支持体としては、通常の平版印刷機にセットで

そこで本発明の目的は、真空密着性を改良しつつ耐刷性を向上できる湿し水不要平版印刷版材料の製造方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討の結果、本発明に至った。

即ち、本発明に係る湿し水不要平版印刷版材料の製造方法は、支持体上に、感光層及びシリコンゴム層又は感光性シリコンゴム層、及び光透過性フィルム層を有する湿し水不要平版印刷版材料の製造方法において、前記シリコンゴム層上に光透過性フィルム層を形成し、次いで樹脂を溶解又は分散させた塗布液の微細な液滴を前記光透過性フィルム層上に付着後乾燥又は熱硬化して該光透過性フィルム層上に固体粒子が固着された不連続マット層を形成することを特徴とする。

本発明の好ましい態様としては、前記塗布液の微細な液滴を静電的に噴霧して前記光透過性フィルム層上に付着させることであり、また塗布液の溶媒が、水又は沸点130℃未満の有機溶剤で

きるたわみ性と印刷時に加わる荷重に耐えうるものであることが好ましく、例えばアルミニウム、亜鉛、銅、鋼等の金属板、及びクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム及び鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂コート紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。これらのうち好ましいのはアルミニウム板である。アルミニウム板を使用する場合、砂目立て処理、陽極酸化処理等の粗面化処理等が施されていてもよい。

支持体の厚みは、50～400 μ mが好ましく、より好ましくは100～300 μ mである。

（プライマー層）

支持体上にはプライマー層を有していてもよく、該プライマー層には樹脂やシランカップリング剤、シリコンプライマーなどを用いることができ、また有機チタネート等が好ましく用いられる。

樹脂としては、例えばポリエステル樹脂、塩化

ビニル-酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、アクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリルブタジエン、ポリ酢酸ビニル等が挙げられる。

中でもアルコール性OH基を有する(メタ)アクリル酸エステル、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体樹脂を光架橋あるいは熱架橋した樹脂が好ましい。

本発明に用いられるプライマー層では、感光層の塗布溶媒や現像液の有機溶剤に対する耐溶剤性を向上させるため架橋させることが好ましい。

この架橋させる成分としては、多価イソシアネート化合物、ジアゾ樹脂、多価エポキシ化合物、2個以上の重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物等が用いられる。

多価イソシアネート化合物としては、例えばジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ヘ

キサメチレンジイソシアネート、コロネートE, HL, EH (日本ポリウレタン工業社製、多価イソシアネート化合物)等が挙げられる。

ジアゾ樹脂としては、4-ジアゾジフェニルアミン、六フッ化リン酸塩-ホルムアルデヒド樹脂、3-メトキシ-ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩と4,4'-ビス-メトキシメチル-ジフェニルエーテルの縮合物のメシチレンスルホネート塩等が挙げられる。

多価エポキシ化合物としては、ビスフェノール系エポキシ樹脂、ビスフェノールDグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。

2個以上の重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、アリルアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート等が挙げられる。なおエチレン性不飽和二重結合を有する化合

物を使用する場合には重合開始剤あるいは光重合開始剤を併用する。

以上の架橋剤のうち好ましいのはジアゾ樹脂である。

(感光層)

感光層は支持体又は必要に応じて設けられるプライマー層上に、リバースロールコート、エアナイフコート、メーカバークートなどの通常のコートあるいはホエーラーのような回転塗布装置を用いて、感光性組成物溶液を塗布・乾燥して形成される。なお必要に応じて熱キュアされる。

感光層の構成は特に限定されず、各種の感光性物質が用いられる。以下その代表的なものについて説明する。

まず、従来公知のo-ナフトキノンジアジド化合物の如きキノンジアジド型のポジ型感光性物質が挙げられる。好適なo-ナフトキノンジアジド化合物としては、米国特許 3,046,120号明細書中に記載されているナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-スルホン酸クロライドとフェノールまたはクレ

ゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。その他有用なo-ナフトキノンジアジド化合物としては、例えば米国特許 3,835,708号に記載されているピロガロール-アセトン樹脂とo-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドのエステル、特開昭55-78346号、同 56-1044号及び同 56-1045号に記載されているポリヒドロキシフェニル樹脂とo-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドのエステル、特開昭 50-113305号に記載されているようなp-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたはこれと他の共重合し得るモノマーとの共重合体にo-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドをエステル反応させたもの、特公昭48-17481号記載のスチレンモノマーとフェノール誘導体との重合体生成物とo-キノンジアジドスルホン酸との反応生成物、またポリヒドロキシベンゾフェノンとo-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドのエステル等が挙げられる。

かかるキノンジアジド型の感光性物質を含有す

る感光性組成物は必要に応じて結合剤を添加することができる。例えば好適なものとしてアルカリ水溶液可溶性のノボラック樹脂が挙げられる。このようなノボラック樹脂の例としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-tert-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノール変性キシレン樹脂などを代表例として挙げるができる。

感光性組成物中のキノンジアジド化合物の量は10~50重量%であり、より好ましくは20~40重量%である。また上記結合剤の配合量は感光性組成物中の45~80重量%であり、好ましくは50~70重量%である。

また感光性物質としては、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒドとの縮合物で代表されるジアゾ樹脂も用いられる。

特に好ましくは、p-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えばヘキサフルオロ燐酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩または過ヨウ素酸

樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、酢酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセルロース類が含まれる。

また重合体主鎖または側鎖に感光基として $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ を含むポリエステル類、ポリアミド類、ポリカーボネート類のような感光性重合体を主成分とするものも挙げられる。例えば、特開昭55-40415号に記載されているような、フェニレンジエチルアクリレートと水素添加したビスフェノールAおよびトリエチレングリコールとの縮合で得られる感光性ポリエステル、米国特許2,956,878号に記載されているような、シンナミリデンマロン酸等の(2-プロペリデン)マロン酸化合物及び二官能性グリコール類から誘導される感光性ポリエステル類等が挙げられる。

さらにアジド基が直接またはカルボニル基又はスルホニル基を介して芳香環に結合している芳香

塩と前記縮合物との反応生成物であるジアゾ樹脂無機塩や、米国特許3,300,308号に記載されているような、前記縮合物とスルホン酸類の反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。さらにジアゾ樹脂は、好ましくは結合剤と共に使用される。かかる結合剤としては種々の高分子化合物が使用され得るが、好ましくは特開昭54-98813号に記載されているような芳香族性水酸基を有する単量体、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-, またはp-ヒドロキシスチレン、o-, m-, またはp-ヒドロキシフェニルメタクリレート等と他の単量体との共重合体、米国特許4,123,278号に記載されているようなヒドロキシエチルアクリレート単位またはヒドロキシエチルメタクリレート単位を主たる繰返し単位として含むポリマー、シエラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール、米国特許3,751,257号に記載されているポリアミド樹脂、米国特許3,660,087号に記載されている線状ポリウレタン

族アジド化合物も挙げられる。例えば、米国特許3,098,311号に記載されているようなポリアジドスチレン、ポリビニル-p-アジドベンゾート、ポリビニル-p-アジドベンゼール、特公昭45-9813号に記載のアジドアリールスルファニルクロリドと不飽和炭化水素系ポリマーとの反応生成物、また特公昭43-21067号、同44-228号、同44-22954号及び同45-24915号に記載されているような、スルホニルアジドやカルボニルアジドを持つポリマー等が挙げられる。

さらにまた、付加重合性不飽和化合物からなる光重合性組成物も挙げられる。

感光層の膜厚は0.05~10 μ mが好ましく、より好ましくは0.1~2 μ mである。

本発明において、感光性物質にはさらに、充填剤、色素、染料、顔料、塗布性改良のための界面活性剤及び他の常用の添加剤及び助剤を含有することができる。

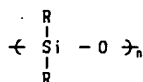
なお、必要に応じて該感光層のうゑに同様な方法で塗布、乾燥することにより接着層を設けても

よい。

(シリコーンゴム層)

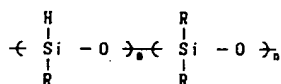
感光層又は必要に応じて設けられる接着層の上にシリコンゴム溶液を前記と同様の方法で塗布し、通常 100～120℃の温度で数分間加熱処理して十分に硬化せしめてシリコンゴム層を形成する。

シリコーンゴム層に用いられるシリコーンゴムとしては、次のようなくり返し単位を有する分子数数千～数十万の主鎖中又は主鎖の末端にOH基を有する線状有機ポリシロキサンを主成分とするものが好ましい。



ここで n は 2 以上の整数、 R は炭素数 1~10 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、アリール基、シラノール基 (OH 基) であり、 R の 60% 以上がメチル基であるものが好ましい。なお上記シラノール基 (OH 基) は主鎖中又は主鎖

コーンオイル同志の反応によっても得ることができ
る。



(式中、 R は先の R と同じ意味であり、 n は 2 以上の整数、 m は 0 又は 1 以上の整数である。)

このような架橋反応によって、シリコーンゴムを得るためには、上記の成分の他に、錳、亜鉛、コバルト、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属の有機カルボン酸塩、例えばラウリン酸ジブチルスズ、スズ(Ⅱ)オクトエート、ナフテン酸コバルトなど、或いは塩化白金酸のような触媒が添加される。

また、シリコーンゴムの強度を向上し、印刷作業中に生じる摩擦力に耐え得るシリコーンゴムを得るためには、充填材（フィラー）を混合することもできる。予めフィラーの混合されたシリコーンゴムは、シリコーンゴムストック、或いはシリコーンゴムディスパージョンとして市販されてお

の末編のどちらにあってもよいが、末編にあることが好ましい。

本発明において有用なシリコンゴムは、このようなシリコン・ベースポリマーと、次にあげられるようなシリコン架橋剤との縮合反応によって得られるものである。

- (1) $R-Si \leftarrow OR'$
- (2) $R-Si \leftarrow OAc$
- (3) $R-Si \leftarrow ON=CR'_2$

ここで R は先に説明した R と同じ意味であり、R' はメチル基、エチル基などのアルキル基であり、Ac はアセチル基である。

これらのシリコーンゴムは市販品としても入手でき、例えば東芝シリコーン社製のYE-3085 等がある。

また、その他の有用なシリコンゴムは、上に挙げたようなベースポリマーと、次のような繰返し単位を有するシリコンオイルとの反応、或いは R の 3 % 程度がビニル基であるシリコンベースポリマーとの付加反応、或いは該シリ

り、本発明のようにコーティングにより、シリコンゴム膜を得ることが好ましい場合には、RTV 或いは LTV シリコンゴムのディスパージョンが好んで用いられる。このような例としては、トーレシリコン社製 Syl Off 23、SRX-257、SH237 などのペーパーコーティング用シリコンゴムディスパージョンがある。

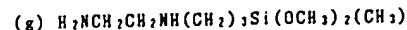
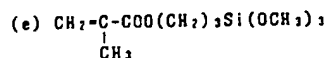
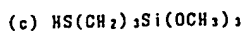
本発明においては、縮合架橋タイプのシリコンゴムを用いることが好ましい。

本発明においては、上記の成分の他に、シリコーンゴム層中に光増感剤を少量含有せしめることができる。

シリコーンゴム層には、更に感光層との接着性を向上させるためにシランカップリング剤を含有していることが好ましい。

シランカップリング剤としては、例えば次のようなものがある。

- (a) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
(b) $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



(h) クロロシラン

シリコーンゴム層の膜厚は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

なお感光性シリコーンゴム層とする場合には感光層は不要であり、かかる感光性シリコーンゴムとしては、ジメチルポリシロキサンの末端OH基にγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、あるいはモノシナモイルジエトキシシランを脱アルコール縮合させた化合物、またはポリジオルガノシロキサンにビスアジド化合物を添加、あるいはアクリロイルクロリドやp-アジドベンゾエートを反応させた化合物などを挙げることができる。

ド化合物、ジアゾ樹脂以外の物質を用いた場合には、光透過性フィルム層に用いられる樹脂は上記に限定されず、例えばポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリアクリロニトリル等を用いることができる。

光透過性フィルム層の厚みは、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ である。

(不連続マト層)

樹脂を溶解又は分散させた塗布液の微細な液滴を前記光透過性フィルム層上に付着後乾燥又は熱硬化して該光透過性フィルム層上に固体粒子が固着された不連続マト層を形成する。

塗布液は樹脂を溶解または分散させた有機溶媒の溶液または分散液、水性の溶液、分散液またはエマルジョン溶液等である。

本発明に用いられる塗布液の溶媒は、水又は沸点 130°C 未満の有機溶剤であることが好ましい。ただし沸点が 130°C 以上の有機溶媒を $5 \sim 40\%$ 含

(光透過性フィルム層)

次いでシリコーンゴム層上に光透過性フィルムをラミネートして光透過性フィルム層を形成する。

光透過性フィルム層は光透過性を有するフィルムによって構成される層であり、ここに光透過性とは、例えば活性光線（波長 $300\text{nm} \sim 500\text{nm}$ ）に対して光線透過率が 50% 以上のものをいう。

光透過性フィルム層に用いられる樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、エチレン-ブテン共重合体等のポリオレフィン、ポリスチレン、フッ素樹脂が好ましい例として挙げられる。これらの樹脂を用いることは、感光層にキノンジアジド化合物、ジアゾ樹脂を用いた場合に有効である。即ちこれらの感光層は露光によって N_2 ガスが発生するが、これらの樹脂は良好な N_2 ガス透過性を示すからである。なおこれらの樹脂は機械的強度及び寸法安定性が低いものである。

本発明においては、感光層としてキノンジアジ

有してもよい。

沸点 130°C 未満の有機溶剤としては、メチルセロソルブ、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、酢酸プロピル、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等があり、これらのうちから1種又は2種以上を選択使用できる。

沸点 130°C 以上の有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸メチル、ジプロピレングリコール、シクロヘキサノン等がある。

塗布液に用いられる樹脂は、

① 例えば、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、フェノール樹脂、アイオノマー樹脂、ABS樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂

(硬化前)、スチレン-(メタ)アクリル酸或いはメタアクリル酸エステル共重合樹脂等の熱可塑性樹脂

② 例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等に硬化剤を加えた樹脂等が挙げられる。

前記塗布液の微細な液滴を光透過性フィルム層上に付着させる方法は特に限定される訳ではないが、例えば静電的に付着させる方法等がある。

静電的に付着される方法としては、公知の静電エアースプレー法、静電エアーレススプレー法、回転霧化式静電塗布法、特公昭55-28740号に記載の静電塗布法等がある。本発明においては、静電的に噴霧(スプレー)する方法が好ましい。

本発明の方法を用いる場合には、液滴状に噴霧した段階、即ち液滴が空気中に分散している状態の間にできるだけ有機溶剤を蒸発させ、液滴粒子の溶剤含有量をできるだけ少なくしてから(光透過性フィルムに対して粘着性を有する程度)、光透過性フィルムに付着させる。付着の時点での溶

着された粒子は、その高さが1~50 μ m、さらに好ましくは3~15 μ m、大きさ(幅)5~200 μ m、さらに好ましくは10~100 μ mの半球形、半楕円体形、円柱形が好ましい。

本発明においては、粒子の表面を押圧することにより、凸部の高さを均一にすることができる。押圧手段としては、版材を加熱ロール間に通す等の手段が挙げられる。

以上の製造方法によって得られた湿し水不要平版印刷版材料は、支持体の上に、感光層、シリコーンゴム層及び光透過性フィルム層を有し、該光透過性フィルム層上に固体粒子が固着された不連続マット層を有するものである。

また感光層及びシリコーンゴム層は、1層の感光性シリコーンゴム層であってもよい。

次に本発明の湿し水不要版材を用いて湿し水不要印刷版を製造する方法を説明する。

原稿であるポジフィルムを版材表面に真空密着させ、露光する。この露光用の光源は、紫外線を豊富に発生する水銀灯、カーボンアーク灯、キセ

剤の含有量を出来るだけ少なくして溶剤の影響をなくするためである。

光透過性フィルムに対して粘着性を失う程度まで蒸発させる場合には樹脂に融点が80~150℃のもの(例えばスチレン:メチルメタクリレート:アクリル酸:ブチルアクリレート共重合体等)を用い、加熱融着させる方法を採用することが好ましい。

上記の方法によって形成された不連続マット層を構成する粒子は、露光用活性光線を実質的に透過可能であり、粒子による散乱光の悪影響を防ぐために該固体粒子に紫外線吸収剤、黄色染料、黄色顔料等を含有させることもできる。

光透過性フィルム層の粒子による被覆率は0.5~30%が好ましく、より好ましくは1~5%である。このように不連続マット層は光透過性フィルム層全体を被覆していないので、光透過性フィルムのガス透過性が良い。

粒子の形及び大きさは、固着前の粉体のときは特に限定されないが、光透過性フィルム層上に固

着した粒子は、その高さが1~50 μ m、さらに好ましくは3~15 μ m、大きさ(幅)5~200 μ m、さらに好ましくは10~100 μ mの半球形、半楕円体形、円柱形が好ましい。

このとき不連続マット層の存在によって、真空密着性が向上する。

露光後、光透過性フィルムを剝離し、現像液で現像すると、未露光部のシリコーンゴム層及び感光層あるいはシリコーンゴム層のみが除去される。

上記のようにして凹部画線部が形成された刷版を得ることができる。

(発明の効果)

本発明によれば、真空密着性を改良しつつ耐刷性を向上できる湿し水不要平版印刷版材料の製造方法を提供することができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を挙げて本発明を更に詳説するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

(ジアゾ樹脂-1の合成)

p-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩 14.5g (50ミリモル) を氷冷下で40.9g の濃硫酸に溶解した。この反応液に 1.35g (45ミリモル) のパラホルムアルデヒドをゆっくり反応温度が10℃を超えないように添加した。

この反応混合物を氷冷下、500mlのエタノールに滴下し、生じた沈澱を濾過した。エタノールで洗浄後、この沈澱物を 100mlの純水に溶解し、この液に8.8gの塩化亜鉛を溶解した冷濃厚水溶液を加えた。生じた沈澱を濾過した後、エタノールで洗浄し、これを 150ml純水に溶解した。この液に8gのヘキサフルオロリン酸アンモニウムを溶解した冷濃厚水溶液を加えた。生じた沈澱を濾過し、水洗した後、乾燥してジアゾ樹脂-1を得た。

次に上記プライマー層上に下記の組成の感光性組成物を塗布し 100℃で2分間乾燥して厚さ 0.3 μm の感光層を形成した。

[感光性組成物]

ジアゾ樹脂-1 50重量部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート、
N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリル
アミドのモル比20/80の共重合樹脂-1

50重量部

ビクトリアビュアブルーBOH (保土ヶ谷化学
調製染料)

1重量部

メチルセロソルブ 900重量部

次いで上記感光層上に下記シリコンゴム組成物を乾燥重量で1.8g/m²になるように塗布し、90℃で4分間乾燥した。

[シリコンゴム層組成物]

両末端に水酸基を有する

ジメチルポリシロキサン 100重量部

(分子量82,000)

トリアセトキシメチルシラン 10重量部

(アルミニウム板aの製造)

厚さ0.24mmのアルミニウム板を3%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して脱脂し、水洗した後、32%硫酸水溶液中において温度30℃で5A/dm²の条件で10秒間、陽極酸化を行い、水洗し、2%メタケイ酸ナトリウム水溶液に温度85℃で37秒間浸漬し、更に温度80℃の水(pH8.5)に25秒間浸漬し、水洗、乾燥して、アルミニウム板aを得た。

(版材の作成)

アルミニウム板aに下記組成のプライマー層組成物を塗布し、85℃で3分間乾燥した後、3KW超高圧水銀灯を用いて1000J/cm²の全面露光を行なった。更に100℃で4分間乾燥して厚さ0.8 μm のプライマー層を形成した。

[プライマー層組成物]

ジアゾ樹脂-1 8重量部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メ
タクリル酸メチルのモル比34/66の共重合
樹脂-1 92重量部
メチルセロソルブ 900重量部

ジブチル錫ラウレート 0.8重量部

アイソパーE (エッソ化学製) 900重量部

次いで、シリコンゴム層上に厚さ5 μm の片側がコロナ処理されたポリプロピレンフィルム(本州製紙社製、アルファンEX201)をコロナ処理された面が上面になるようにラミネートした。

上記のようにして得られた光透過性フィルム層の表面に、下記塗布液を静電エアータ입のスプレーで塗布し、120℃で3分間加熱硬化させた。

(塗布液)

エビコート1001 100重量部
メチルテトラヒドロ無水フタル酸 36重量部
2,4,6-トリス(ジメチルアミノ
メチル)フェノール 10重量部
メチルセロソルブ 1000重量部

粒子の高さが平均8 μm、大きさが15~150 μm、光透過性フィルム層の被覆率が10%のマット層を有する湿し水不要平版印刷版材料を得た。

上記の版材の上面にポジフィルムを真空密着させた後、光源としてメタルハライドランプを用い

て露光し、光透過性フィルムを剥離した。

次に、下記の現像液-1あるいは現像液-2に1分間浸漬した後、版材の表面を、現像液を染み込ませたパッドで擦ることにより、未露光部分のシリコーンゴム層と感光層が除去され、網点が良いに再現された印刷版が得られた。

これを湿し水供給装置をはずしたハイデルベルグGTO印刷機に取り付け、東洋インキ社製TOYO KING ULTRA-TKUアクワレスG紅インキにより印刷したところ、汚れない印刷物が2.0万枚得られ、ハイライト部の再現性も良好であった。

(現像液-1)

β-アニソノエタノール	0.5重量部
プロピレングリコール	1.0重量部
p-tert-ブチル安息香酸	1.0重量部
水酸化カリウム	1.0重量部
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	0.2重量部
亜硫酸カリウム	2.0重量部
メタケイ酸カリウム	3.0重量部
水	91重量部

この版材を用いて、実施例1と同様に湿し水不要平版印刷版を得、実施例1と同様に印刷を行ったところ、汚れない印刷物が2.0万枚得られ、ハイライト部の再現性も良好であった。

実施例3

実施例1で得られた光透過性フィルム層の表面に、下記塗布液をカップ状回転霧化頭を有する静電塗布装置により微細液滴を付着乾燥させた。

(塗布液)

メチルメタクリレート：2-ヒドロキシエチルメタクリレート：エチルアクリレート共重合体	(仕込重量比60:20:20)	10重量部
メチルセロソルブ		70重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル		20重量部

粒子の高さが平均8μm、大きさが15~150μm、光透過性フィルム層の被覆率が10%のマト層を有する湿し水不要平版印刷版材料を得た。

この版材を用いて、実施例1と同様に湿し水不要平版印刷版を得、実施例1と同様に印刷を行っ

(現像液-2)

ベンジルアルコール	8重量部
ベレックスNBL（花王アトラス社製）	アニオン
界面活性剤35%水溶液）	5重量部
ジエタノールアミン	2重量部
水	85重量部

実施例2

実施例1で得られた光透過性フィルム層の表面に、下記塗布液をカップ状回転霧化頭を有する静電塗布装置により微細液滴を付着乾燥させた。

(塗布液)

メチルメタクリレート：エチルアクリレート：アクリル酸ソーダ共重合体	(仕込重量比68:20:12)	10重量部
水		70重量部
エチレングリコール		20重量部
粒子の高さが平均8μm、大きさが15~150μm、光透過性フィルム層の被覆率が10%のマト層を有する湿し水不要平版印刷版材料を得た。		

たところ、汚れない印刷物が2.0万枚得られ、ハイライト部の再現性も良好であった。

実施例4

実施例1で得られた光透過性フィルム層の表面に、下記塗布液をカップ状回転霧化頭を有する静電塗布装置により微細液滴を付着した。付着後100℃で1分間加熱して融着させた。

(塗布液)

スチレン：メチルメタクリレート：アクリル酸：ブチルアクリレート共重合体	(仕込重量比30:30:30:10)	10重量部
メチルセロソルブ		90重量部
		20重量部

粒子の高さが平均8μm、大きさが20~170μm、光透過性フィルム層の被覆率が10%のマト層を有する湿し水不要平版印刷版材料を得た。

この版材を用いて、実施例1と同様に湿し水不要平版印刷版を得、実施例1と同様に印刷を行ったところ、汚れない印刷物が2.0万枚得られ、ハイライト部の再現性も良好であった。

実施例 5

実施例 1 で得られた光透過性フィルム層の表面に、実施例 2 で用いた塗布液をノズル径 1 mm の 2 流体ノズル、ルミナ No. 405 ST-5 (いけうち社製) 空気圧 3 Kg/cm² にて噴霧することにより微細液滴を付着乾燥させた。

粒子の高さが平均 8 μm、大きさが 20 ~ 200 μm、光透過性フィルム層の被覆率が 10% のマット層を有する湿し水不要平版印刷版材料を得た。

この版材を用いて、実施例 1 と同様に湿し水不要平版印刷版を得、実施例 1 と同様に印刷を行ったところ、汚れの無い印刷物が 2.0 万枚得られ、ハイライト部の再現性も良好であった。

実施例 6

通常の方法で脱脂したスモースアルミニウム板上に乾燥膜厚で 2 μm になるように下記のプライマー層用組成物を塗布し、120℃で 5 分間加熱硬化させた。

[プライマー層用組成物]

エピコート 1001 (シェル化学社製の

ジブチル錫ジオクタノエート	0.8 重量部
スミートンシアニンプルー-VH 514 (住友化学社製フタロシアニン ブルー顔料)	2 重量部
メチルセロソルブアセテート	600 重量部
トルエン	300 重量部

次に、上記感光層上に下記のシリコンゴム組成物を乾燥膜厚で 2.0 μm になるよう塗布し、乾燥し、シリコンゴム硬化層を得た。

[シリコンゴム組成物]

両末端に水酸基を有するジメチルポリシロキサン (分子量約 100000)	100 重量部
両末端にトリメチルシリル基を有するメチルハイドロジェンポリシロキサン (分子量約 2500)	6.0 重量部

1-メトキシシリルプロピル-3,5-ジアルイソシアヌレート	3.3 重量部
-------------------------------	---------

ジブチル錫ジオクタノエート	3.3 重量部
アイソパー G (エッソ化学社製)	2000 重量部

次いで、シリコンゴム層上に厚さ 5 μm の片側がコロナ処理されたポリプロピレンフィルム

ビスフェノール A 系エポキシ樹脂、

エポキシ当量は 450 ~ 500)	100 重量部
メチルテトラヒドロ無水フタル酸	38 重量部
2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール	10 重量部
メチルセロソルブアセテート	600 重量部
トルエン	600 重量部
メチルエチルケトン	600 重量部

上記プライマー層を塗設したアルミニウム板上に、シランカップリング剤及び有機スズ化合物を含有する下記の感光性組成物を乾燥膜厚で 0.25 μm になるよう塗布し、乾燥した。

[感光性組成物]

p-フェニレンジアクリル酸エステル と 1,4-ジヒドロキシエチルオキシシクロヘキサンとの 1 : 1 (モル比) 重縮合による感光性不飽和 ポリエステル	10 重量部
1-メチル-2-ベンゾイルメチレン-βナフトチアゾリン	0.8 重量部
N-(βアミノエチル)アミノメチルフェネチルトリメトキシシラン	0.4 重量部

(本州製紙社製、アルファン EM201) をコロナ処理された面が上面になるようにラミネートした。

上記のようにして得られた光透過性フィルム層の表面に、下記塗布液を静電エアータイプのスプレーで塗布し、120℃で 3 分間加熱硬化させた。

(塗布液)

エピコート 1001	100 重量部
メチルテトラヒドロ無水フタル酸	38 重量部
2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール	10 重量部
メチルセロソルブ	1000 重量部

粒子の高さが平均 8 μm、大きさが 15 ~ 150 μm、光透過性フィルム層の被覆率が 10% のマット層を有する湿し水不要平版印刷版材料を得た。

この版材にポジフィルムを重ね、真空密着させヌアーク社製 ET26V UDMS ULTRA-PLUS FLIP-TOP PLATE MAKER により 30 カウント露光した後、光透過性フィルムを剝離し、アイソパー H (エッソ化学社製) 90 重量部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル 7 重量部、ジエチレングリコールモノ

エチルエーテル3重量部及びコハク酸ジエチル5重量部よりなる現像液に1分間浸漬し、現像パッドで1～2分こすったところ、未露光部分の感光層及びシリコーンゴム層が除去された。このようにして、印刷版全面にわたって、ポジフィルムの画像を忠実に再現した湿し水不要平版印刷版が得られた。

この版材を用いて、実施例1と同様に湿し水不要平版印刷版を得、実施例1と同様に印刷を行ったところ、汚れない印刷物が2.0万枚得られ、ハイライト部の再現性も良好であった。

比較例1

特開昭 62-247868号の実施例1と同様の方法で上記実施例1で用いた厚さ5 μ mのポリプロピレンフィルムに凹凸の樹脂層をグラビア塗布し、片面に凹凸を有するポリプロピレンフィルムを得た。

このポリプロピレンフィルムを実施例1のシリコーンゴム層の表面に平滑面がシリコーンゴム層と接するようにラミネートし、版材を得た。

この版材に実施例1と同様に露光したところ、光透過性(カバー)フィルムとシリコーン層の間に露光で発生した窒素ガスがたまり、気泡が発生していた。

実施例1と同様に現像したところ、焼ボケが生じ、網点再現性が不良であった。

特許出願人	コニカ株式会社
	三変化成株式会社
代理人	弁理士 坂口信昭